

10 / 522488

26 JAN 2005

PCT/JP 03/08258

30.06.03

REC'D 15 AUG 2003

WIPO PCT

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-088482  
[ST. 10/C]: [JP2003-088482]

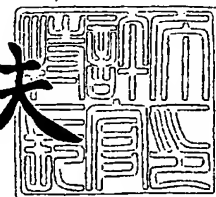
出 願 人  
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-306156!

【書類名】 特許願

【整理番号】 R7988

【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/38

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

    【氏名】 佐々木 孝友

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

    【氏名】 森 勇介

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

    【氏名】 吉村 政志

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

    【氏名】 川村 史朗

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

    【氏名】 大前 邦途

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

    【氏名】 岩橋 友也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

    【氏名】 森下 昌紀

## 【特許出願人】

【識別番号】 801000061  
【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

## 【代理人】

【識別番号】 110000040  
【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
【代表者】 池内 寛幸  
【電話番号】 06-6135-6051

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-223190  
【出願日】 平成14年 7月31日

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-339875  
【出願日】 平成14年11月22日

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-382610  
【出願日】 平成14年12月27日

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 27888  
【出願日】 平成15年 2月 5日

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 78680  
【出願日】 平成15年 3月20日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 発明の新規性の喪失の例外の規定の適用を受けるための  
証明書 1

【援用の表示】 変更を要しないため省略する。

【包括委任状番号】 0205128

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族元素窒化物単結晶の製造方法およびそれにより得られたI  
II族元素窒化物透明単結晶

【特許請求の範囲】

【請求項1】 III族元素窒化物単結晶の製造方法であって、ナトリウム (N a) と、アルカリ金属 (N aを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス (F l u x) 中において、ガリウム (G a)、アルミニウム (A l) およびインジウム (I n) からなる群から選択された少なくとも一つのIII族元素と窒素 (N) とを反応させることにより窒化ガリウムの単結晶を成長させる製造方法。

【請求項2】 III族元素が、ガリウム (G a) であり、III族元素窒化物単結晶が、窒化ガリウム (G a) 単結晶である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 アルカリ金属が、リチウム (L i)、カリウム (K)、ルビジウム (R b)、セシウム (C s) およびフランシウム (F r) からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B r) およびラジウム (R a) からなる群から選択された少なくとも一つである請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 前記混合フラックスが、ナトリウムとカルシウムの混合フラックスである請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 ナトリウム (N a) とカルシウム (C a) の合計に対するカルシウム (C a) の比率が、0.1～99mol%の範囲である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 前記混合フラックスが、ナトリウム (N a) とリチウム (L i) との混合フラックスである請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 ナトリウム (N a) とリチウム (L i) の合計に対するリチウム (L i) の比率が、0.1～99mol%の範囲である請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 前記反応条件が、温度100～1200℃圧力100Pa～20MPaである請求項1から7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】 窒素源として、窒素 (N) 含有ガスを使用する請求項 1 から 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】 窒素 (N) 含有ガスが、窒素 ( $N_2$ ) ガスおよびアンモニア ( $NH_3$ ) ガスの少なくとも一方である請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 窒素 (N) 含有ガスが、アンモニア ( $NH_3$ ) ガス若しくは、これと窒素 (N) ガスとの混合ガスである請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 12】 III族元素窒化物を予め準備し、これに前記混合フラックスを接触させ、前記III族元素窒化物を核にして新たなIII族元素窒化物単結晶を成長させる請求項 1 から 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】 核となるIII族元素窒化物が、単結晶または非晶質である請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】 核となるIII族元素窒化物が、薄膜の形態である請求項 12 または 13 記載の製造方法。

【請求項 15】 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項 14 記載の製造方法。

【請求項 16】 前記混合フラックス中に、ドーピングしたい不純物を存在させる請求項 1 から 15 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 17】 前記不純物が、珪素 (Si)、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、インジウム (In)、アルミニウム (Al)、窒化インジウム ( $InN$ )、酸化珪素 ( $SiO_2$ )、酸化インジウム ( $In_2O_3$ )、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化マグネシウム ( $MgO$ ) およびゲルマニウム (Ge) からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 16 記載の製造方法。

【請求項 18】 透明単結晶を成長させる請求項 1 から 17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】 アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属フラックス中において、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素と窒素 (N) とを反応させることによりIII族元素窒化物の単結晶を成長させる方法において、III族元素窒化物を予め準備し、これに前記金属フラックスを接触させ、

前記III族元素窒化物を核にして新たなIII族元素窒化物単結晶を成長させる製造方法。

【請求項20】 III族元素が、ガリウム (Ga) であり、III族元素窒化物単結晶が、窒化ガリウム (Ga) 単結晶である請求項19記載の製造方法。

【請求項21】 核となるIII族元素窒化物が、単結晶または非晶質である請求項19または20記載の製造方法。

【請求項22】 核となるIII族元素窒化物が、薄膜の形態である請求項21記載の製造方法。

【請求項23】 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項22記載の製造方法。

【請求項24】 核となるIII族元素窒化物の最大径が、2 cm以上である請求項19から23のいずれかに記載の製造方法。

【請求項25】 核となるIII族元素窒化物の最大径が、3 cm以上である請求項19から23のいずれかに記載の製造方法。

【請求項26】 核となるIII族元素窒化物の最大径が、5 cm以上である請求項19から23のいずれかに記載の製造方法。

【請求項27】 少なくとも反応初期において、窒化物を前記フラックス中に存在させておく請求項19から26のいずれかに記載の製造方法。

【請求項28】 窒化物が、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{NaN}_3$ 、BN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、およびInNからなる群から選択された少なくとも一つである請求項27記載の製造方法。

【請求項29】 前記フラックス中にドーピングしたい不純物を存在させる請求項19から28のいずれかに記載の製造方法。

【請求項30】 前記不純物が、珪素 (Si)、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、インジウム (In)、アルミニウム (Al)、窒化インジウム (InN)、酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) およびゲルマニウム (Ge) からなる群から選択される少なくとも一つである請求項29記載の製造方法。

【請求項31】 アルカリ金属が、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、

カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) およびフランシウム (Fr) からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) およびラジウム (Ra) からなる群から選択された少なくとも一つである請求項 19 から 30 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 32】 透明単結晶を成長させる請求項 19 から 31 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 33】 請求項 1 から 32 のいずれかに記載の製造方法により得られた III 族元素窒化物透明単結晶。

【請求項 34】 転移密度が  $10^4 / \text{cm}^2$  以下であり、最大径の長さが 2 cm 以上であり、透明でバルク状の III 族元素窒化物単結晶。

【請求項 35】 転移密度が  $10^2 / \text{cm}^2$  以下であり、最大径の長さが 3 cm 以上である請求項 34 記載の III 族元素窒化物単結晶。

【請求項 36】 転移密度が  $10^1 / \text{cm}^2$  以下であり、最大径の長さが 5 cm 以上である請求項 34 記載の III 族元素窒化ガリウム単結晶。

【請求項 37】 請求項 33 から 36 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶を含む半導体装置。

【請求項 38】 半導体層を含み、この半導体層が、請求項 32 から 35 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 37 記載の半導体装置。

【請求項 39】 p 型半導体層と n 型半導体層とが接合しており、前記両半導体層の少なくとも一層が、請求項 33 から 36 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 37 または 38 記載の半導体装置。

【請求項 40】 npn 型トランジスタ素子、pnp 型トランジスタ素子および npnp サイリスタから選択される少なくとも一つの半導体素子において、前記半導体素子に使用される半導体層の少なくとも一つが、請求項 33 から 36 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 37 または 38 記載の半導体装置。

【請求項 41】 絶縁性半導体層の上に導電性半導体層が形成され、この上に



、ソース電極、ゲート電極およびドレイン電極が形成されている電界効果トランジスタ素子を含む半導体装置であって、前記絶縁性半導体層および前記導電性半導体層の少なくとも一つが請求項 33 から 36 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 37 または 38 記載の半導体装置。

【請求項 42】 さらに基板を有し、この基板の上に前記電界効果トランジスタ素子が形成されており、前記基板が請求項 33 から 36 のいずれかに記載の II 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 41 記載の半導体装置。

【請求項 43】 n 型半導体層、活性領域層および p 型半導体層が、この順序で積層されて構成された発光ダイオード (LED) 素子を含む半導体装置であって、前記三層の少なくとも一層が、請求項 33 から 34 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

【請求項 44】 さらに基板を有し、この基板の上に前記発光ダイオード素子が形成されており、前記基板が、請求項 33 から 36 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 43 記載の半導体装置。

【請求項 45】 n 型半導体層、活性領域層および p 型半導体層が、この順序で積層されて構成された半導体レーザ (LD) 素子を含む半導体装置であって、前記三層の少なくとも一層が、請求項 33 から 34 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

【請求項 46】 さらに基板を有し、この基板の上に前記半導体レーザ素子が形成されており、前記基板が、請求項 33 から 36 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている請求項 45 記載の半導体装置。

【請求項 47】 p 型半導体層と n 型半導体層とが接合した光センサ素子を含む半導体装置であって、前記両半導体層の少なくとも一層が、請求項 33 から 36 のいずれかに記載の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている半導体装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、III 族元素窒化物の単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

III族元素窒化物の半導体は、例えば、ヘテロ接合高速電子デバイスや光電子デバイス（半導体レーザ、発光ダイオード、センサ等）の分野に使用されており、特に、窒化ガリウム（GaN）が注目されている。従来では、窒化ガリウムの単結晶を得るために、ガリウムと窒素ガスとを直接反応させることが行われていた（非特許文献1参照）。しかし、この場合、 $1300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、 $8000\sim 17000\text{ atm}$ （ $0.81\sim 1.72\text{ MPa}$ ）という超高温高压を必要とする。この問題を解決するために、ナトリウム（Na）フラックス中で窒化ガリウム単結晶を育成する技術（以下、「Naフラックス法」ともいう）が開発された（例えば、特許文献1参照）。この方法によれば、加熱温度が $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ と大幅に下がり、また圧力も、約 $50\text{ atm}$ （約 $5\text{ MPa}$ ）程度まで下げることができる。しかし、この方法では、得られる単結晶が黒化し、品質に問題がある。また、この方法は、直接合成する場合に比べ、温度および圧力を大幅に下げることができるとはいえ、まだ、条件としては厳しく、特に圧力のさらなる低下が求められている。さらに、従来の技術では、透明で転移密度が少なく高品位であり、かつバルク状の大きな窒化ガリウムの単結晶を製造することはできず、収率も悪かった。すなわち、従来の技術では、成長速度が著しく遅く、例えば、数 $\mu\text{ m}$ /時間程度なので、 $1000$ 時間の育成でも数ミリ程度の窒化ガリウムしか得られず、これまで報告された窒化ガリウム単結晶の最大のものでも、最大径が $1\text{ cm}$ 程度であり、これでは、窒化ガリウムの実用化にはつながらない。例えば、窒化リチウム（ $\text{Li}_3\text{N}$ ）とガリウムとを反応させて窒化ガリウム単結晶を成長させる方法が報告されているが（非特許文献2）、得られた結晶の大きさは $1\sim 4\text{ mm}$ 程度である。これらの問題は、窒化ガリウムに限らず、他のIII族元素窒化物の半導体においても同様である。

## 【0003】

## 【非特許文献1】

J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56, 639

## 【非特許文献2】

Journal of Crystal Growth 247 (2003)  
275-278

【特許文献1】

米国特許公報 5868837号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、透明で転移密度が少なく高品位であり、かつバルク状の大きなIII族元素窒化物の単結晶を収率良く製造可能な製造方法の提供を、その目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の第1の製造方法は、III族元素窒化物単結晶の製造方法であって、ナトリウム (Na) と、アルカリ金属 (Naを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス (Flux) 中において、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択された少なくとも一つのIII族元素と窒素 (N) とを反応させることにより窒化ガリウムの単結晶を成長させる製造方法である。

【0006】

このように、ナトリウムと、アルカリ金属 (Naを除く) 若しくはアルカリ土類金属またはそれらの双方のフラックス中でガリウムと窒素を反応させれば、前述の高品位で大きなバルク状透明窒化ガリウム単結晶を製造できる。しかも、反応時の圧力を従来より低減できる。なお、前述の特許文献1において、ナトリウムの単独フラックスとアルカリ土類金属の触媒としての使用が記載されているが、前記第2の製造方法は、ナトリウムと、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属との混合フラックスであり、アルカリ土類金属は触媒として使用するのではない。これが、前記第2の製造方法と、前記特許文献1との大きな相違であって、この相違により、この製造方法によって、高品位で大きな透明バルク状の本発明の窒化ガリウム単結晶が得られるのである。

【0007】

本発明の第2の製造方法は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属フラックス中において、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択される少なくとも一つのIII族元素と窒素 (N) とを反応させることによりIII族元素窒化物の単結晶を成長させる方法において、III族元素窒化物を予め準備し、これに前記金属フラックスを接触させ、前記III族元素窒化物を核にして新たなIII族元素窒化物単結晶を成長させる製造方法である。

#### 【0008】

この方法によっても、高品位かつ大きなバルク状透明窒化ガリウム単結晶を製造できる。しかも、その反応条件を、従来よりも穏やかにすることも可能である。そして、この製造方法の最も重要な特徴は、大きなサイズの窒化ガリウム単結晶を速く製造できることである。すなわち、この方法では、核となる窒化ガリウムを大きくすればするほど、早く大きな窒化ガリウム単結晶を得ることができる。例えば、核として薄膜状窒化ガリウムを使用すると、これと同等の面積で、窒化ガリウム単結晶が厚み方向に成長するから、例えば、最大径が5 cmの前記薄膜を用いると、これと同等の面積の窒化ガリウム単結晶が厚み方向に数 $\mu$ mから数mm成長すれば、十分大きなバルク状窒化ガリウムと成りうる。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について、例を挙げてさらに詳しく説明する。

#### 【0010】

本発明において、III族元素は、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al)、インジウム (In) であるが、このなかで、ガリウムが好ましい。また、III族元素窒化物単結晶は、窒化ガリウム (GaN) 単結晶であることが好ましい。以下に示す条件は、特に窒化ガリウムの単結晶を製造するのに好ましいが、他のII族元素窒化物単結晶の製造にも同様に適用できる。

#### 【0011】

本発明の第1の製造方法において、アルカリ金属は、リチウム (Li)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) およびフランシウム (Fr)

）であり、アルカリ土類金属は、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）およびラジウム（Ra）である。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上で併用してもよい。このなかで、好ましいのは、Li、Ca、K、Rb、Csであり、より好ましいのはLiおよびCaである。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の添加比率（mol%）は、ナトリウム（Na）とアルカリ金属およびアルカリ土類金属との合計に対し、例えば、0.1～99mol%の範囲であり、好ましくは、0.1～50mol%の範囲であり、より好ましくは2.5～30mol%の範囲である。また、リチウム（Li）若しくはカルシウム（Ca）を単独で使用する場合、ナトリウム（Na）とカルシウム（Ca）との合計に対するカルシウム（Ca）の比率（mol%）は、例えば、0.1～99mol%の範囲であり、好ましくは、0.1～50mol%の範囲であり、より好ましくは2.5～30mol%の範囲である。また、ガリウム（Ga）とナトリウム（Na）との合計に対するナトリウム（Na）の比率（mol%）は、例えば、0.1～99.9mol%の範囲であり、好ましくは、30～99mol%の範囲であり、より好ましくは60～95mol%の範囲である。ガリウム：ナトリウム：リチウム若しくはカルシウムのmol比は、3.7：9.75：0.25が、特に好ましい

#### 【0012】

本発明の第1の製造方法において、前記溶融の条件は、例えば、温度100～1500℃、圧力100Pa～20MPaであり、好ましくは、温度300～1200℃、圧力0.01MPa～10MPaであり、より好ましくは、温度500～1100℃、圧力0.1MPa～6MPaである。

#### 【0013】

本発明の第1の製造方法において、前記窒素（N）含有ガスは、例えば、窒素（N<sub>2</sub>）ガス、アンモニア（NH<sub>3</sub>）ガス等であり、これらは混合してもよく、混合比率は制限されない。特に、アンモニアガスを使用すると、反応圧力を低減できるので、好ましい。

#### 【0014】

本発明の第1の製造方法において、後述の第2の製造方法を組み合わせてもよ

い。すなわち、窒化ガリウム等のIII族元素窒化物を予め準備し、これに前記混合フラックスを接触させ、前記III族元素窒化物を核にして新たな窒化ガリウム単結晶を成長させてもよい。この場合の条件等は、後記の第2の製造方法と同様である。

#### 【0015】

前記第1の製造方法において、前記混合フラックス中に、不純物を存在させることも可能である。このようにすれば、不純物含有の窒化ガリウム単結晶を製造できる。前記前記不純物は、例えば、珪素 (Si)、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、インジウム (In)、アルミニウム (Al)、窒化インジウム (InN)、酸化珪素 ( $SiO_2$ )、酸化インジウム ( $In_2O_3$ )、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、酸化亜鉛 ( $ZnO$ )、酸化マグネシウム ( $MgO$ )、ゲルマニウム (Ge) 等がある。

#### 【0016】

本発明の第1の製造方法は、例えば、図1に示す装置を用いて実施される。図1(A)に示すように、この装置は、ガスボンベ1と、電気炉4と、電気炉4の中に配置された耐熱耐圧容器3とを有す。ガスボンベ1にはパイプ21が接続されており、このパイプ21には、ガス圧力調節器5および圧力調節バルブ25が配置されており、また途中からリークパイプが取り付けられており、その先にはリークバルブ24が配置されている。パイプ21はパイプ22と接続し、パイプ22はパイプ23と接続し、これが電気炉4の中まで進入して耐圧耐熱容器3に接続している。また、図1(B)に示すように、耐圧耐熱容器3の中には、坩堝6が配置され、この中に、ガリウムおよびナトリウムと、アルカリ金属 (Naを除く) およびアルカリ土類金属のいずれか若しくは双方とが配置されている。前記坩堝としては、例えば、BN坩堝が使用できる。

#### 【0017】

この装置を用いたIII族元素窒化物の単結晶の製造は、例えば、つぎのようにして行われる。まず、坩堝6に、ガリウム等のIII族元素、ナトリウム、カルシウム等の材料を入れ、これを耐圧耐熱容器3内に配置する。この耐圧耐熱容器3を、パイプ23の先端部を接続した状態で、電気炉4内に配置する。この状態で、ガスボンベ1から、パイプ(21、22、23)を通して窒素含有ガスを耐圧

耐熱容器 3 内に送ると共に、電気炉 4 で加熱する。耐圧耐熱容器 3 内の圧力は、圧力調節器 5 により調節する。そして、一定時間、加圧、加熱することにより、前記材料を溶融して窒化ガリウム等の III 族元素窒化物の単結晶を成長させる。その後、得られた単結晶を坩堝から取り出す。

#### 【0018】

つぎに、前述のように、本発明の第 2 の製造方法は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属フラックス中において、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択される少なくとも一つの III 族元素と窒素 (N) とを反応させることにより III 族元素窒化物の単結晶を成長させる III 族元素窒化物単結晶の製造方法において、III 族元素窒化物を予め準備し、これに前記フラックスを接触させ、前記 III 族元素窒化物を核にして新たな III 族元素窒化物単結晶を成長させる製造方法である。

#### 【0019】

核となる III 族元素窒化物は、単結晶であってもよいし、非晶質 (アモルファス) であってもよい。また、核となる前記単結晶の形態は、特に制限されないが、例えば、薄膜の形態が好ましい。この薄膜は、基板の上に形成したものであってよい。基板の材質としては、例えば、非晶質窒化ガリウム (GaN)、非晶質窒化アルミニウム (AlN)、サファイア、シリコン (Si)、ガリウム・砒素 (GaAs)、窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ホウ素 (BN)、酸化リチウムガリウム ( $\text{LiGaO}_2$ )、ホウ素化ジルコニウム ( $\text{ZrB}_2$ )、酸化亜鉛 (ZnO)、各種ガラス、各種金属、リン化ホウ素 (BP)、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{LaAlO}_3$ 、NbN、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 、ZrN、TiN、リン化ガリウム (GaP)、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NdGaO}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{ScAlMgO}_4$ 、 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  等がある。核となる窒化ガリウム単結晶薄膜の厚みは、特に制限されず、例えば、 $0.0005 \sim 100000 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.001 \sim 50000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.01 \sim 5000 \mu\text{m}$  の範囲である。窒化ガリウム単結晶薄膜は、例えば、有機金属気相成長法 (MOCVD 法)、ハライド気相成長法 (HVPE)、分子線エピタキシー法 (MBE 法) 等によって、基板上に形成できる

。また、基板上に窒化ガリウム薄膜を形成したものは、市販されているので、それを使用してもよい。前記薄膜の最大径は、例えば、2 cm以上であり、好ましくは3 cm以上であり、より好ましくは5 cm以上であり、大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が2インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさは5 cmであることが好ましく、この場合、前記最大径の範囲は、例えば、2～5 cmであり、好ましくは3～5 cmであり、より好ましくは5 cmである。なお、前記最大径とは、前記薄膜表面の外周のある点と、その他の点を結ぶ線であって、最も長い線の長さをいう。

#### 【0020】

この製造方法において、前記フラックスによって、窒素濃度が上昇するまでに、予め準備した窒化ガリウムが溶解してしまうおそれがある。これを防止するために、少なくとも反応初期において、窒化物を前記フラックス中に存在させておくことが好ましい。前記窒化物は、例えば、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{NaN}_3$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{InN}$ 等があり、これらは単独で使用してもよく、2種類以上で併用してもよい。また、前記窒化物のフラックスにおける割合は、例えば、0.0001 mole%～99 mole%、であり、好ましくは、0.001 mole%～50 mole%であり、より好ましくは0.005 mole%～5 mole%である。

#### 【0021】

前記第1の製造方法と同様に、この製造方法において、前記フラックス中に不純物を存在させることが好ましく、その種類等は前述同様である。

#### 【0022】

前記第2の製造方法において、アルカリ金属は、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) およびフランシウム (Fr) であり、アルカリ土類金属は、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) およびラジウム (Ra) であり、これらは単独で使用してもよく (単独フラックス)、2種類以上で併用してもよい (混合フラックス)。また、前記第1の製造方法と同様に、ナトリウムと、その他の金属との混合フラックスでもよく、その種類および条件等は、前述同様である。

#### 【0023】



前記第2の製造方法も、予めIII族元素窒化物を準備し、これにフラックスを接触させる以外は、前記第1の製造方法と同様にして実施できる。例えば、図1の装置において、坩堝に、窒化ガリウム等のIII族元素窒化物薄膜が形成された基板を配置して、フラックス中でIII族元素窒化物と窒素を反応させればよい。

#### 【0024】

以上のようにして、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶が得られるが、本発明の単結晶は、これらの方法以外の方法で製造してもよい。本発明のIII族元素窒化物透明単結晶は、転移密度が $10^4/\text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが2 cm以上であり、透明でバルク状のIII族元素窒化物単結晶である。本発明の単結晶において、転移密度は、 $10^2/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくはほぼ無転移（例えば、 $10^1/\text{cm}^2$ 以下）のものである。また、その最大径の長さは、例えば、2 cm以上、好ましくは3 cm以上であり、より好ましくは5 cm以上であり、大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が2インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさは5 cmであることが好ましく、この場合、前記最大径の範囲は、例えば、2～5 cmであり、好ましくは3～5 cmであり、より好ましくは5 cmである。なお、最大径とは、単結晶の外周のある点と、その他の点を結ぶ線であって、最も長い線の長さをいう。また、本発明のGaN単結晶は、Naを不純物として含まず、また電気抵抗が極めて高く絶縁体に近いが、不純物のドーピングにより優れた導電性を示し、そして、フォトルミネッセンス（PL）強度も高く、さらに、その上にMOVPE法によりGaN単結晶薄膜を形成すれば、高品質のものが得られるという、利点を有する。

#### 【0025】

つぎに、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶を使用した半導体装置について、例をあげて説明する。なお、以下の装置は、電界効果トランジスタ、発光ダイオード（LED）、半導体レーザ（LD）および光センサであるが、本発明の装置は、これらに限定されない。これらの他にも、本発明の単結晶を使用した半導体装置があり、例えば、p型半導体とn型半導体を単に接合しただけの単純な構造の半導体装置であって、前記半導体に本発明の単結晶を使用したもの（例えば

、 $\text{pnp}$ 型トランジスタ、 $\text{npn}$ 型トランジスタ、 $\text{npnp}$ 型サイリスタ等)や、絶縁層、絶縁基板若しくは絶縁性半導体として本発明の単結晶を使用した半導体装置等がある。本発明の半導体装置は、本発明の製造方法と、従来の方法を組み合わせて製造することができる。例えば、本発明の製造方法により $\text{GaN}$ 基板を製造し、この上に、 $\text{MOCVD}$ 法等により、半導体層を積層してもよい。その他に、本発明の製造方法により、半導体層を形成することも可能である。すなわち、まず、坩堝に所定の材料を入れ、窒素含有ガス雰囲気下で、本発明の製造方法により $\text{n}$ 型 $\text{GaN}$ 層を形成し、この上に、材料を代える他は前記と同様にして、 $\text{p}$ 型 $\text{GaN}$ 層を形成すると、 $\text{pn}$ 接合の半導体装置が製造できる。このようすれば、以下に示す、電界効果トランジスタ、 $\text{LED}$ 、 $\text{LD}$ 、半導体光センサ、その他の半導体装置も製造できる。但し、本発明の半導体装置は、上記に示した製造方法に限定されず、その他の製造方法でも製造できる。

#### 【0026】

図11に示すのは、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶を使用した電界効果トランジスタの一例である。図示のように、この電界効果トランジスタ30は、絶縁性半導体層31の上に導電性半導体層32が形成され、この上に、ソース電極33、ゲート電極34およびドレイン電極35が形成されている。同図において、37は、高濃度2次元電子を示す。この電界効果トランジスタにおいて、前記絶縁性半導体層31および前記導電性半導体層32の少なくとも一つが本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている。本発明の透明単結晶は、欠陥が少なく、不純物をドーピングしない限り絶縁性に優れるから、前記絶縁性半導体層31を本発明の単結晶で形成してもよい。例えば、 $\text{GaN}$ 単結晶は、理論的には高周波特性に優れるが、従来の $\text{GaN}$ 単結晶は欠陥があるため、高周波特性に優れる電界効果トランジスタを実現することは困難であった。しかし、本発明の $\text{GaN}$ 単結晶は、ほぼ無転移であり、高品位であるから、これを用いれば、期待どおりの高周波特性に優れる電界効果トランジスタが得られる。

#### 【0027】

本発明の電界効果トランジスタは、さらに基板を有し、この基板の上に前記電界効果トランジスタ素子が形成されていてもよい。この場合は、前記基板は、本

発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されていてもよく、また、SiC基板、AlN基板、サファイア等の他の材質の基板でもよい。

#### 【0028】

つぎに、本発明の単結晶を使用した発光ダイオード(LED)は、n型半導体層、活性領域層およびp型半導体層が、この順序で積層されて構成された発光ダイオード(LED)であって、前記三層の少なくとも一層が、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されている。n型若しくはp型半導体は、適当な不純物をドーピングして本発明の製造方法により単結晶を製造すれば得られる。本発明のLEDの一例を、図12に示す。図示のように、このLED40は、n型GaN層41とp型GaN層43との間に、活性層としてのInGaN層42が形成されている。また、n型GaN層41の下にはn電極44が配置され、p型GaN層43の上にはp電極45が配置され、コンパクトな構造となっている。これに対し、従来の構造では、基板に使用する材質が絶縁体であったため、n型半導体層をL字状に形成し、n電極を横にはみ出た部分の上に形成する必要があったため、コンパクトな構造をとることができなかった。

#### 【0029】

本発明のLEDは、さらに基板を有し、この基板の上に前記発光ダイオード素子が形成されていてもよい。この場合、前記基板は、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶から形成されていてもよいし、また、SiC基板、AlN基板、サファイア等の他の材質の基板でもよい。しかし、本発明の単結晶で基板を形成すれば、導電性を付与することも可能であり、この結果、電極を基板の下に配置することが可能となる。

#### 【0030】

本発明のLEDにおいて、p型半導体層、活性領域層およびn型半導体層において、これらは単層構造でも良いし、積層構造であってもよい。例えば、図12の半導体装置において、p型GaN層43に代えて、p型AlGaN層とp型GaN層の積層体を形成してもよい。

#### 【0031】

つぎに、本発明の単結晶を使用した半導体レーザ(LD)は、n型半導体層、

活性領域層および p 型半導体層が、この順序で積層されて構成された半導体レーザ (LD) であって、前記三層の少なくとも一層が、本発明の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている。この一例を、図 5 に示す。図示のように、この LD 50 は、n 型 GaN 層 51 と p 型 GaN 層 53 との間に、活性層としての InGaIn 層 52 が形成されている。また、n 型 GaN 層 51 の下には n 電極 54 が配置され、p 型 GaN 層 53 の上には p 電極 55 が配置され、コンパクトな構造となっている。これに対し、従来の構造では、基板に使用する材質が絶縁体であったため、n 型半導体層を L 字状に形成し、n 電極を横にはみ出た部分の上に形成する必要があったため、コンパクトな構造をとることができなかった。

#### 【0032】

本発明の LD は、さらに基板を有し、この基板の上に前記半導体レーザ素子が形成されていてもよい。この場合、前記基板は、本発明の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されていてもよいし、また、SiC 基板、AlN 基板、サファイア等の他の材質の基板でもよい。しかし、本発明の単結晶で基板を形成すれば、導電性を付与することも可能であり、この結果、電極を基板の下に配置することが可能となる。

#### 【0033】

本発明の LD において、p 型半導体層、活性領域層および n 型半導体層において、これらは単層構造でもよいし、積層構造であってもよい。例えば、図 13 の半導体装置において、p 型 GaN 層 53 に代えて、p 型 AlGaIn capping 層、p 型 GaN waveguiding 層、p 型 AlGaIn/GaN MD-SLS cladding 層および p 型 GaN 層を、この順序で積層した積層体を形成し、n 型 GaN 層に代えて、n 型 AlGaIn/GaN MD-SLS cladding 層および n 型 GaN waveguiding 層を、この順序で積層した積層体を形成してもよい。

#### 【0034】

つぎに、本発明の半導体光センサは、p 型半導体層と n 型半導体層とが接合した光センサ素子であって、前記両半導体層の少なくとも一層が、本発明の III 族元素窒化物透明単結晶から形成されている。この半導体光センサの一例を図 14 に示す。図示のように、この半導体光センサ 60 は、3 つの突起部を有する Ga

N基板65の前記突起のそれぞれに、n型GaN層61およびp型GaN層62が、この順序で積層されており、これらのうちの少なくとも一つが、本発明の単結晶で形成されている。前記基板65の下側には、n電極(Au/Ti電極)が形成され、p型GaN層62の上側には、p電極(Au/Ti電極)が形成されている。

## 【0035】

## 【実施例】

つぎに、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。

## 【0036】

## (実施例1)

図1に示す装置を用い、上述と同様にして、窒化ガリウムの単結晶を製造した。すなわち、ガリウム、ナトリウム、カルシウムをBN坩堝に入れ、窒素(N<sub>2</sub>)ガス雰囲気下、以下の条件で加熱加圧熔融し、窒化ガリウムの単結晶を育成した。なお、ナトリウムとカルシウムの配合比は、以下に示すように6種類の配合比にした。

## 【0037】

## (製造条件)

育成温度: 800℃

育成圧力(N<sub>2</sub>): 30 atm (3.04 MPa)

育成時間: 96時間

使用坩堝: BN坩堝

## 【0038】

## (配合割合)

ガリウム(Ga) 1gに対し、以下の表の割合で、ナトリウム(Na)とカルシウム(Ca)と配合した。

サンプルNo.	Na : Ca (mol比)	Na (g)	Ca (g)
1.	9.75 : 0.25	0.85956	0.038422
2.	9 : 1	0.79344	0.153688

3.	8. 5 : 1. 5	0. 74936	0. 230531
4.	8 : 2	0. 70528	0. 307375
5.	7. 5 : 2. 5	0. 6612	0. 384219
6.	7 : 3	0. 61712	0. 461063

## 【0039】

このようにして得られた、6種類の窒化ガリウムの単結晶（サンプル1～6）について、以下の方法により、窒化ガリウムであることの確認および窒化ガリウムの生成量を測定した。また、単結晶の黒化は、目視観察および光学顕微鏡観察により評価した。その結果を以下に示す。なお、比較例として、圧力を5MPaとし、カルシウムを添加しなかった以外は、実施例と同様にして（Ga : Na（質量比）= 3 : 7）窒化ガリウムの単結晶を製造した。

## 【0040】

（窒化ガリウムの確認）

窒化ガリウムの確認は、元素分析（EDX）、ホトルミネセンス（PL）により行った。元素分析は、電子顕微鏡により試料の位置を確認しながら、加速電圧15kVの電子線照射により行った。ホトルミネセンス測定は、常温でヘリウム-カドミウムレーザー光照射により行った。

## 【0041】

（窒化ガリウム生成量の測定方法）

得られた結晶について体積を求め、体積から生成量を換算した。

## 【0042】

サンプルNo.	Na : Ca（モル比）	Ga 1. 00（g）に対する 窒化ガリウムの生成量（g）
1.	9. 75 : 0. 25	0. 09102
2.	9 : 1	0. 16016
3.	8. 5 : 1. 5	0. 11704
4.	8 : 2	0. 13543
5.	7. 5 : 2. 5	0. 13827

6.	7 : 3	0. 01699
比較例	(Na のみ)	0. 01549

## 【0043】

上記のように、実施例の場合は、低圧力で窒化ガリウムの単結晶を得ることができ、しかもナトリウムのみを用いた比較例に比べ、生成量が同等かそれ以上であった。

## 【0044】

図2に、実施例の窒化ガリウムの単結晶の写真を示す。同図において、上は、サンプルNo. 1の単結晶の写真であり、下は、サンプルNo. 2の単結晶の写真である。同図において、左は、光学顕微鏡写真で、倍率は上下とも245倍であり、右は、SEM写真で、上は6000倍、下は15000倍の倍率である。同図に示すように、これらの単結晶は、無色透明で高品質であった。その他のサンプルも、同様に、無色透明で高品質であった。これに対し、比較例の単結晶は黒化していた。

## 【0045】

(実施例2)

育成圧力 ( $N_2$ ) を 15 atm に設定して、窒化ガリウムの単結晶を製造した。また、ガリウム (Ga) 1 g に対し、ナトリウム (Na) 0.74936 g、カルシウム (Ca) 0.153688 g を配合した (Na : Ca = 9 : 1)。これら以外は、実施例1と同様にして窒化ガリウムの単結晶を製造した。その結果、得られた窒化ガリウムの生成量は、0.06902 g であった。

## 【0046】

(実施例3)

長方形のサファイア基板 (縦 4 mm、横 15 mm、厚み 0.3 mm) の上に、窒化ガリウム単結晶の薄膜 (厚み 3  $\mu$ m) を形成したものを準備した。これを、BN 坩堝 (内径 19 mm、深さ 5 mm) に入れ、さらに、ガリウム (Ga)、ナトリウム (Na)、カルシウム (Ca) を入れた。そして、これを、図1に示す装置の耐圧耐熱容器内にセットした。そして、窒素ガスを前記容器内に注入し、加熱して、前記薄膜の上に、窒化ガリウムの単結晶を成長させた。この条件を

、下記に示す。また、得られた単結晶のSEM写真を、図3に示す。

【0047】

(製造条件)

育成温度: 800℃

育成圧力: 30 atm (3.04 MPa)

育成時間: 24時間

Na:Ca=9:1 (ガリウム1gに対するモル比)

【0048】

図3において、(A)が、500倍のSEM写真であり、(B)が、6000倍のSEM写真である。図示のように、サファイア基板12の上に、窒化ガリウム単結晶11の成長が確認できた。

【0049】

(実施例4)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウムおよびカルシウム)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを30気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に保つ。ここで、フラックス成分であるカルシウムとナトリウムは、下記の表の割合にした。また、ガリウム対フラックス組成比は常にモル比で3.7:10となるように調整した。窒化ガリウム単結晶の収率を、下記の表に示す。また、得られた単結晶(Na:Ca=9:1)のSEM写真を図4に示す。

【0050】

Na:Ca	窒化ガリウムの収率 (%)
9.75:0.25	7.58%
9.5:0.5	13.94%
9:1	13.34%
8.5:1.5	9.75%
8:2	11.28%
7.5:2.5	11.51%



7 : 3                      1. 41 %  
Na 単独フラックスの場合    1. 29 %

#### 【0051】

前記表に示すように、高い収率で窒化ガリウムを得ることができた。また、図 4 に示すように、得られた窒化ガリウムは、透明であり、その最大径は、2 cm 以上であり、エッチング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

#### 【0052】

(実施例 5)

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウム0.50gおよびカルシウム0.10g)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを所定の気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。ここで用いたガリウム対フラックス比はモル比で3.7:10であり、ナトリウム対カルシウムは9:1である。比較例として、ナトリウム単独フラックスでも、前述と同様にして窒化ガリウム単結晶を製造した。これらの結果を、図 5 に示す。

#### 【0053】

図 5 に示すように、ナトリウムのみの場合、GaN結晶生成に25気圧以上を要した窒素圧力は、カルシウムの混入によって15気圧まで低下した。

#### 【0054】

(実施例 6)

図 1 の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウムおよびリチウム)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である850℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを50気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。ここで、フラックス成分であるリチウムとナトリウムは0:1から1:0まで変化させた。また、ガリウム対フラックス組成比は常にモル比で3.7:10となるように調整した。その結果、窒素ガス圧力50気圧におけるGaNバルク結晶

の収率は、リチウム添加により大幅に増大した。また、生成したGa<sub>N</sub>バルク結晶の色は、図6の光学顕微鏡写真に示すように、透明であり、その最大径は、2 cm以上であり、エッチング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

#### 【0055】

##### (実施例7)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナトリウム0.881g)及びMOCVD法によって成膜した膜厚3 $\mu$ mのサファイア基板上Ga<sub>N</sub>薄膜をセットした窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを50気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。その結果、図7の光学顕微鏡写真に示すように、MOCVD法によって成膜したGa<sub>N</sub>基板上に膜厚800 $\mu$ mのGa<sub>N</sub>バルク結晶が成長した。このGa<sub>N</sub>バルク結晶のフォトルミネッセンス(PL)測定を行った結果、図8のグラフに示すように、成長下地膜であるMOCVDにより成膜したGa<sub>N</sub>に対して強度比で43倍の発光を観測した。また、エッチング法により転位密度を測定したところ、MOCVD法によって成膜したGa<sub>N</sub>基板上では10<sup>6</sup>/cm<sup>2</sup>程度の転位が観測されたが、Ga<sub>N</sub>バルク結晶の方は、ほぼ無転移であった(図9のSEM写真参照)。

#### 【0056】

##### (実施例8)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナトリウム0.50gおよびカルシウム0.10g)及びMOCVD法によって成膜した膜厚3 $\mu$ mのサファイア基板上Ga<sub>N</sub>薄膜をセットした窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを5気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。その結果、MOCVD法によって成膜した厚さ3 $\mu$ mのGa<sub>N</sub>基板上に厚さ2 $\mu$ mの無色透明のGa<sub>N</sub>バルク結晶が成長した(図10のSEM写真参照)。また、前記窒化ガリウムは、その最大径は、2 cm以上であり、エッチング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

#### 【0057】

## (実施例 9)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナトリウム0.881g)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に原料ガスを規定の圧力まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に保つ。原料ガスにはアンモニア混合窒素ガスを用い、窒素ガスに対するアンモニアの混合比を0%から100%まで変化させた。その結果を、下記の表に示す。

## 【0058】

NH <sub>3</sub> 割合 (%)	窒化ガリウム単結晶生成圧力 (a t m)
0	2 5
4	2 0
1 0	1 5
1 5	1 5
2 5	1 0
4 0	1 0
1 0 0	1 0

## 【0059】

前記表の結果から、アンモニアガスを使用することにより、低圧力で窒化ガリウムの単結晶が得られることがわかる。得られた窒化ガリウム単結晶は、透明であり、その最大径は、2 c m以上であり、エッチング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

## 【0060】

## (実施例 10)

G a 1. 0 g、フラックス成分、サファイア基板をB N坩堝内に配置した。前記サファイア基板は、その表面に、M O C V D法により、厚み3  $\mu$  mのG a N薄膜を形成したものである。G aとフラックスのモル比は、G a : f l u x = 2. 7 : 7. 3にした。フラックス成分は、N a 9 7 % C a 3 %の場合と、N a 1 0 0 %の場合の2種類とした。そして、図1の装置を用い、窒素ガスを導入し、圧

力 50 気圧、加熱温度 800℃で、96 時間の結晶育成を行った。育成終了後、エタノールと水を用いて、残留物を処理し、2 種類の GaN 単結晶を得た。これらの単結晶について、フォトルミネッセンス (PL) を測定した。PL 測定は、He-Cd レーザー (波長 325 nm) をポンピング光とし、出力 10 mW で前記単結晶表面に照射することにより、実施した。その結果を、図 15 に示す。同図において、上のグラフは、コントロールである前記サファイア基板上の GaN 薄膜の PL 測定結果であり、真中のグラフは、Na 100% フラックスで生成した GaN 単結晶の PL 測定結果であり、下のグラフは、Na-Ca 混合フラックスの測定結果である。同図に示すように、コントロールと比較して、Na 100% フラックスの GaN 単結晶の PL 強度は 47 倍であり、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶の PL 強度は、86 倍であった。また、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶では、Na のみのフラックスの GaN 単結晶で見られた 400 nm から 570 nm の領域でみられたブロードなピークは、確認されなかった。このから、Na のみのフラックスの GaN 単結晶の品質も従来品より高いが、それよりも、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶は、高品質であるといえる。

#### 【0061】

つぎに、Na-Ca 混合フラックスの GaN 単結晶について、2 次イオン質量分析 (SIMS) により不純物を調べた。その結果を、図 16 のグラフに示す。同図において、左のグラフはバックグラウンドであり、右が SIMS の結果である。図示のように、この単結晶において、Ca が検出されたが、Na, K は検出されなかった。なお、検出された Ca は、微量であり、また P 型ドーパントであるので、GaN 単結晶の品質に対する影響はない。

#### 【0062】

##### (実施例 11)

Ga 1.0 g、フラックス成分 (Na)、ドーパント (Si)、サファイア基板を BN 坩堝内に配置した。前記サファイア基板は、その表面に、MOCVD 法により、厚み 3  $\mu$ m の GaN 薄膜を形成したものである。Ga と Na のモル比は、Ga : Na = 2.7 : 7.3 であり、Ga と Si のモル比は、Ga : Si =

100:0.1である。そして、図1の装置を用い、窒素ガスを導入し、圧力50気圧、加熱温度800℃で、15時間の結晶育成を行った。育成終了後、エタノールと水を用いて、残留物を処理し、SiをドーピングしたGaN単結晶を得た。このGaN単結晶について、テスターを用いて電気抵抗を測定したところ、電極間距離5mmにおいて150Ωであった。これよりSiをドーピングしたGaN単結晶は極めて低抵抗であるといえる。なお、コントロールとしてSiをドーピングしない以外は、前記と同様にしてGaN単結晶を製造し、その電気抵抗を前記と同様にして測定したところ、その電気抵抗は、 $10^{10}$ Ω以上であり、ほぼ絶縁体であった。

#### 【0063】

##### (実施例12)

Gaの秤量値を1.0gと一定とした。また、Gaとフラックスのモル比をGa:flux=2.7:7.3と一定とし、このうちフラックスであるNaとCaのモル比(Ca/Na)を連続的に0から1まで変化させて秤量を行った。秤量した材料はBN坩堝に入れ、これを、図1の装置により、窒素ガスを導入し加熱加圧してGaN単結晶を育成した。前記育成条件は、加熱温度800℃、圧力15気圧、育成時間96時間である。育成終了後、エタノールと水を用いて残留物を処理し、GaN単結晶を得た。Caの割合と、GaN単結晶の収率との関係を図17のグラフに示す。同図において、横軸がCaの割合であり、縦軸が、GaN単結晶の収率である。図示のように、窒素ガス圧力15気圧におけるGaNバルク結晶の収率は、カルシウム比30%の時(Na70%)、29%に達した。

#### 【0064】

##### (実施例13)

前記実施例10において、Naのみのフラックスで作製したGaN単結晶の上に、さらの以下の条件のMOVPE法により、GaN単結晶薄膜を形成した。

#### 【0065】

##### (MOVPE条件)

ガス: Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>

成長温度: 1100℃

成長膜厚: 約  $2\ \mu\text{m}$

【0066】

前記MOVPE法により得られたGaN薄膜について、透過型電子顕微鏡(TEM)により、その断面を調べた。その結果、図18のTEM写真に示すように、Naフラックスで形成されたGaN単結晶の上に、前記MOVPE法によるGaN単結晶薄膜の存在が確認でき、前記両GaN単結晶の界面も確認できた。

【0067】

つぎに、前記MOVPE法により得られたGaN(Mo-GaN/NF-GaN/Mo-GaN)について、PL測定を行った。PL測定の条件は、実施例10と同様である。また、コントロールとして、この実施例で用いたサファイア基板上にMOVPE法で形成したGaN単結晶薄膜(Mo-GaN)と、この上にNaのみのフラックスで形成されたGaN単結晶(NF-GaN/Mo-GaN)とについてもPL測定を行った。この結果を、図19のグラフに示す。図示のように、サファイア基板の上に形成されたGaN単結晶薄膜に対し(Mo-GaN)、Naフラックスで形成されたGaN単結晶(NF-GaN/Mo-GaN)の上にMOVPE法で形成したGaN単結晶薄膜(Mo-GaN/NF-GaN/Mo-GaN)は、4倍強いPL発光強度を示した。この結果から、本発明のNaフラックスを用いた方法で得られたGaN単結晶を基板として使用すれば、その上に、MOVPEにより高品質のGaN単結晶薄膜が形成できると言える。

【0068】

【発明の効果】

以上のように、本発明の窒化ガリウム単結晶は、高品位であり、かつ大きく透明なバルク状であり、その実用価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(A) および (B) は、窒化ガリウムの単結晶を製造する装置の一例の構成を示す概略図である。

【図2】

本発明の製造方法の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（SEM）の写真である。

【図 3】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（SEM）の写真であり、（A）は500倍の写真であり、（B）は、6000倍の写真である。

【図 4】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の光学顕微鏡の写真である（倍率245）。

【図 5】

本発明の製造方法のその他の一例における反応圧力と窒化ガリウム単結晶の収率の関係を示すグラフである。

【図 6】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の光学顕微鏡の写真である（倍率245）。

【図 7】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の写真である。

【図 8】

本発明の製造方法のその他の一例における発光強度を示すグラフである。

【図 9】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（SEM）の写真である（倍率：左図1000倍、右図130倍）。

【図 10】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（SEM）の写真である（倍率7000倍）。

【図 11】

図11は、本発明の電界効果トランジスタの一例を示す断面図である。

【図 12】

図12は、本発明のLEDの一例を示す断面図である。

【図13】

図13は、本発明のLDの一例を示す断面図である。

【図14】

図14は、本発明の半導体センサの一例を示す断面図である。

【図15】

図15は、本発明の製造方法のさらにその他の例により得られたGaN単結晶のPL測定の結果を示すグラフである。

【図16】

図16は、前記例により得られたGaN単結晶のSIMS分析の結果を示すグラフである。

【図17】

図17は、本発明の製造方法のさらにその他の例における、Na-Ca混合フラックスにおけるCa割合とGaN単結晶の収率との関係を示すグラフである。

【図18】

図18は、本発明の製造方法のさらにその他の例においてMOVPE法で作製したGaN単結晶薄膜の断面を示すTEMの写真である。

【図19】

前記例のMOVPE法で作製したGaN単結晶薄膜のPL測定の結果を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ガスボンベ
- 3 耐圧耐熱容器
- 4 電気炉
- 5 圧力調節器
- 6 坩堝
- 7 材料
- 11 窒化ガリウム単結晶
- 12 サファイア基板



特願 2003-088482

ページ: 29/E

21、22、23 パイプ

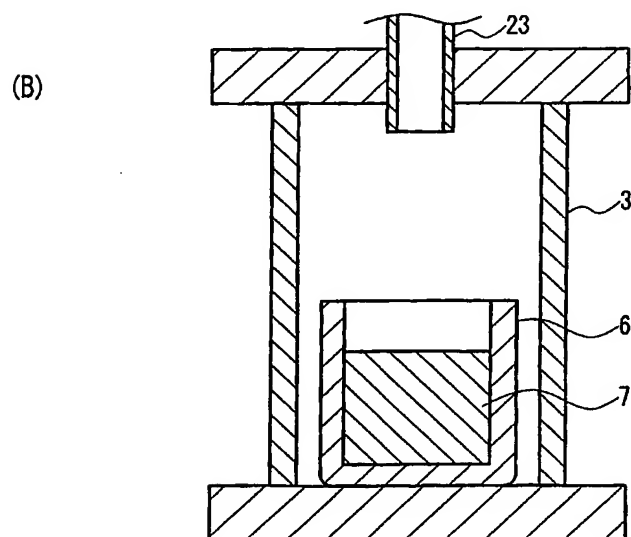
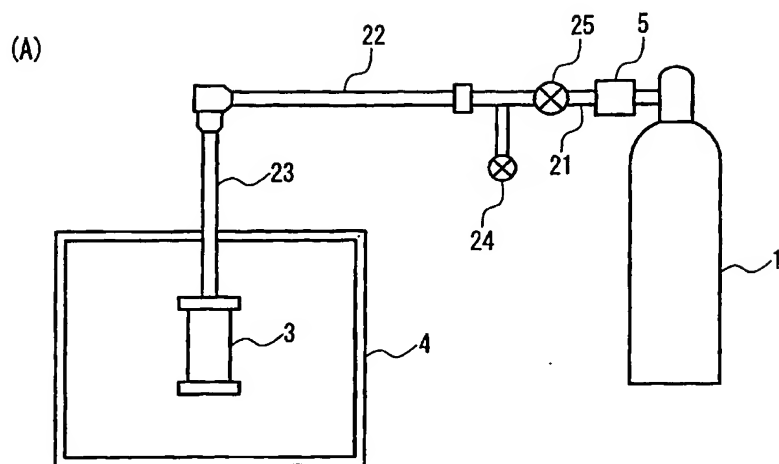
24、25 バルブ

出証特 2003-3061565

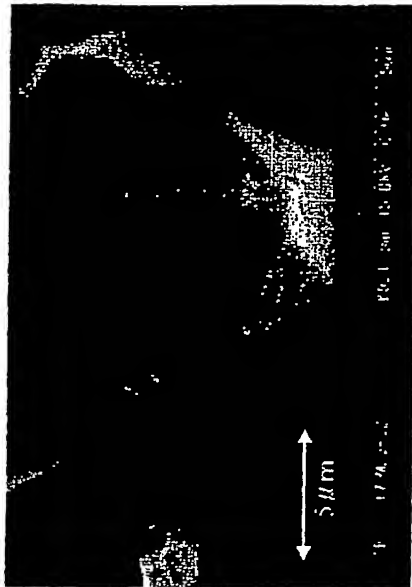
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



9.75:0.25

9:1



【図 3】

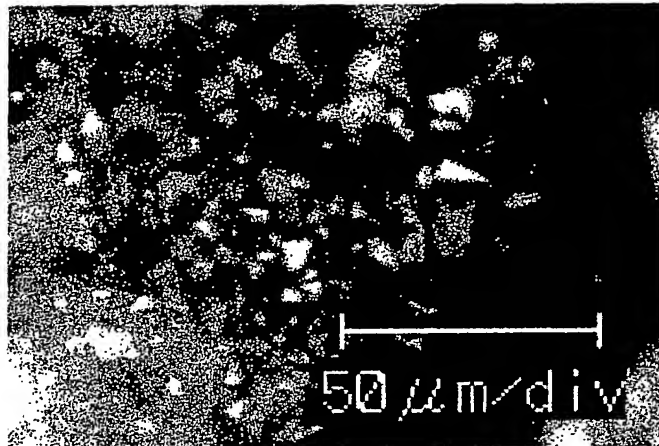
(A)



(B)

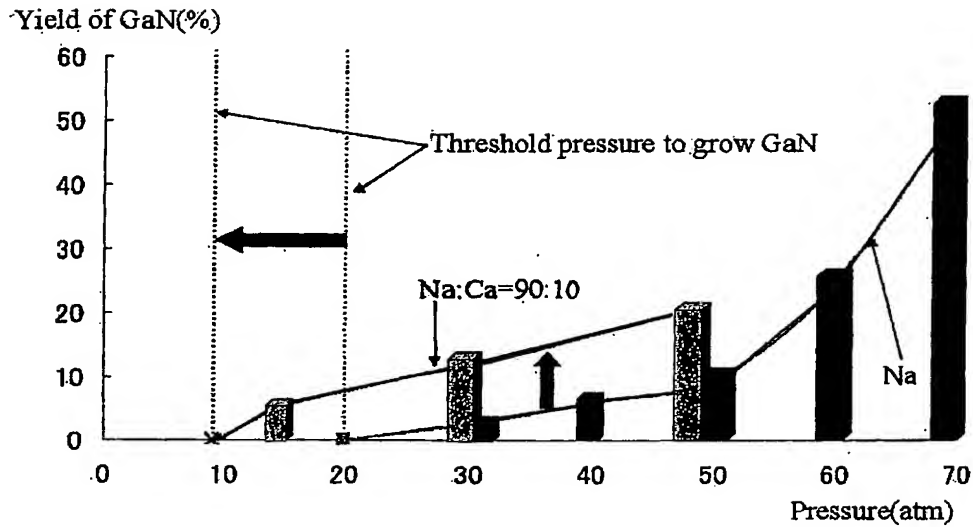


【図 4】



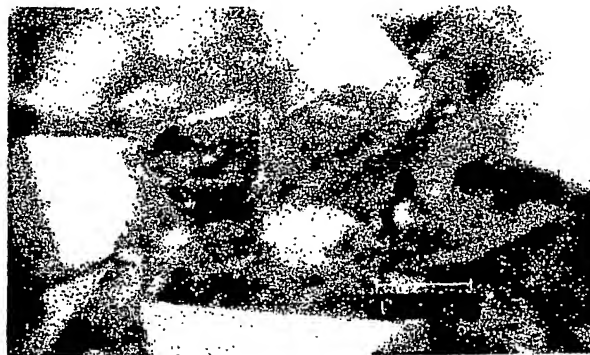
Na:Ca=90:10 として GaN を育成した際に、気-液界面付近に得られた透明な GaN 結晶

【図 5】



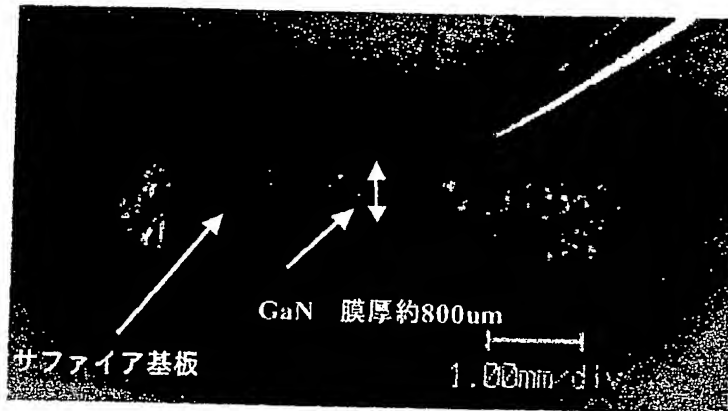
フラックス成分が Na のみの場合と Na:Ca=90:10 の場合で、育成圧力を変化させた時の GaN 収率の変化と、育成に必要な最低圧力の変化

【図 6】



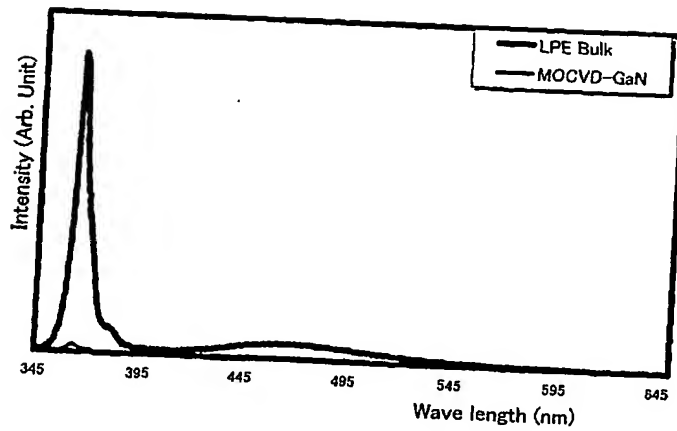
フラックス成分を Na:Li=90:10 として育成した時に得られた透明な GaN 結晶の光学顕微鏡写真

【図 7】



Na フラックス中で窒素 50 気圧で LPE 成長させた時に成長した GaN 単結晶の断面の写真

【図 8】



【図 9】

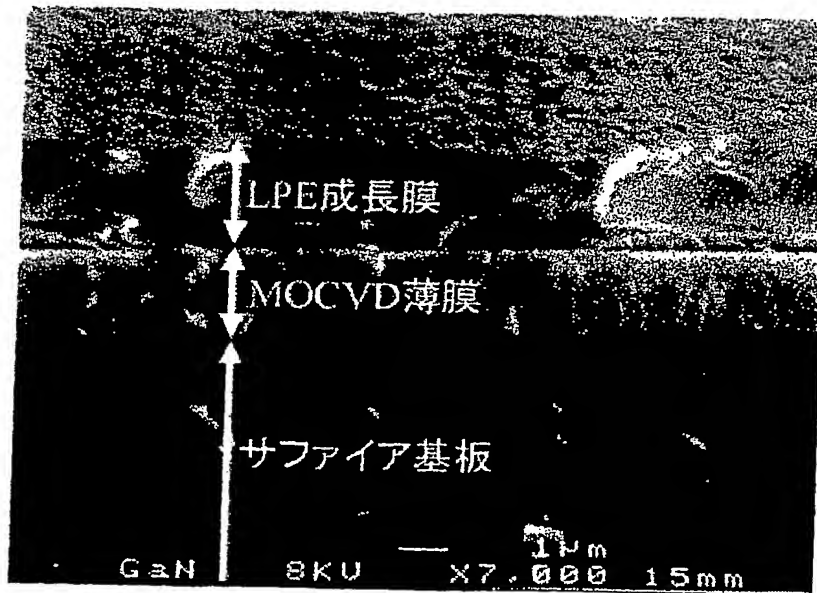


SEM 写真 (エッチング処理後のMOCVD-GaN  
薄膜表面)  
EPD:  $1.32 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$



SEM 写真 (エッチング処理後のLPE-GaN 薄膜  
表面)  
EPD: 確認できない

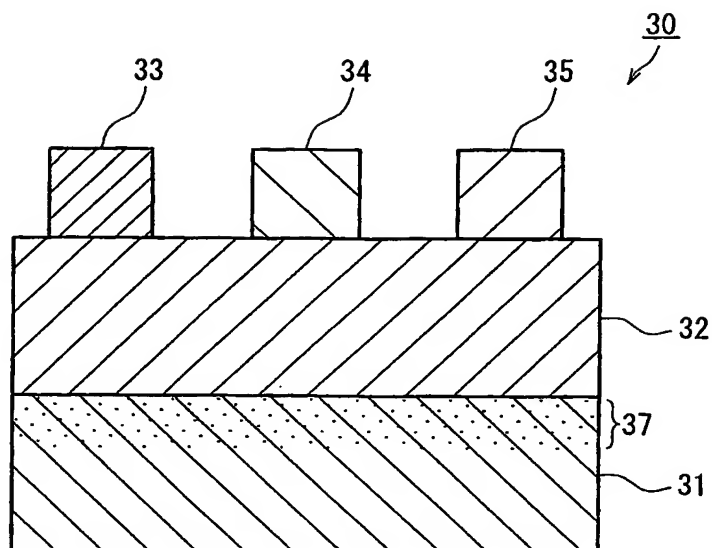
【図 10】



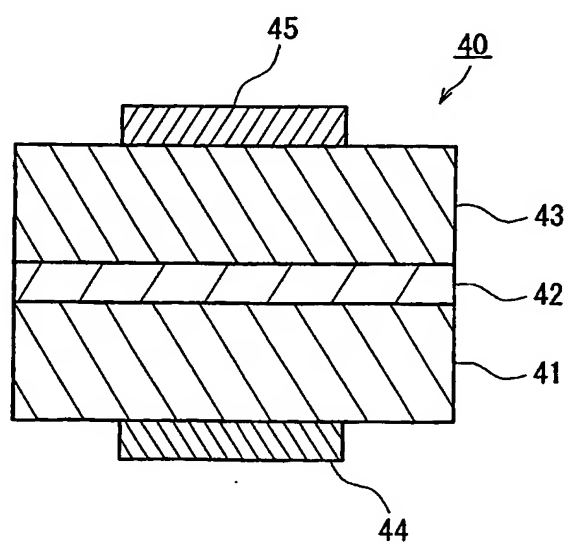
Na:Ca=90:10 のフラックスを用いて LPE 成長させた時に得られた  
GaN 膜の断面 SEM 写真



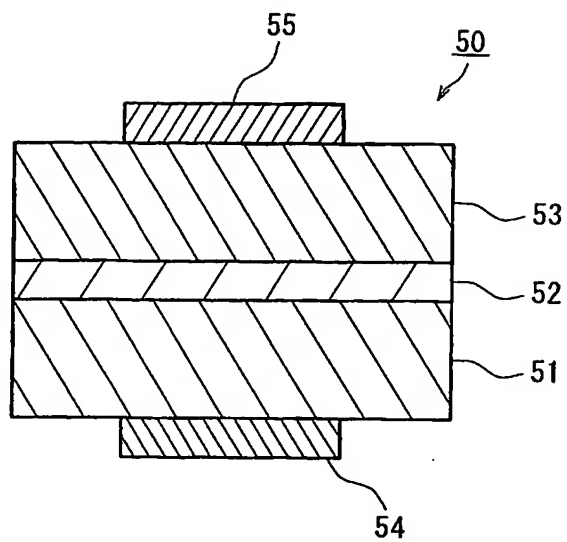
【図 11】



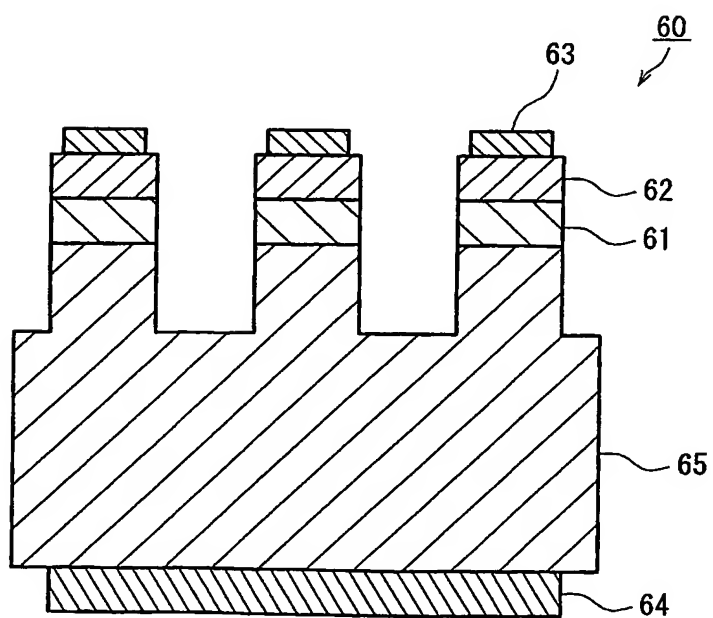
【図 12】



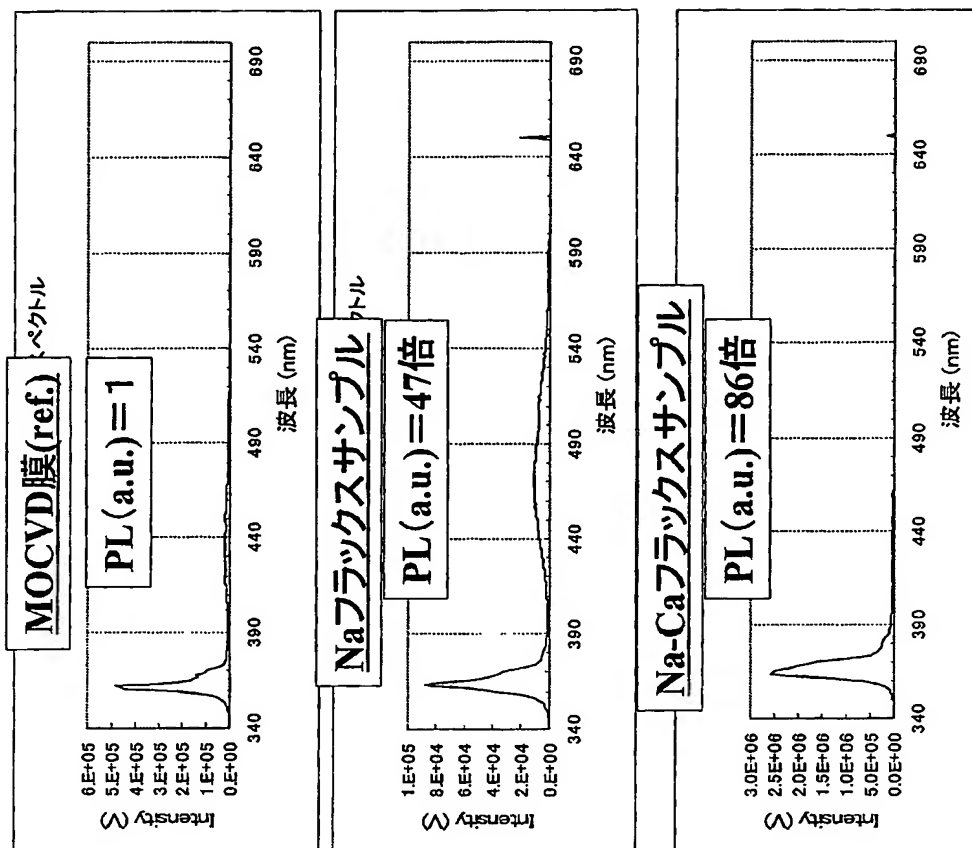
【図 13】



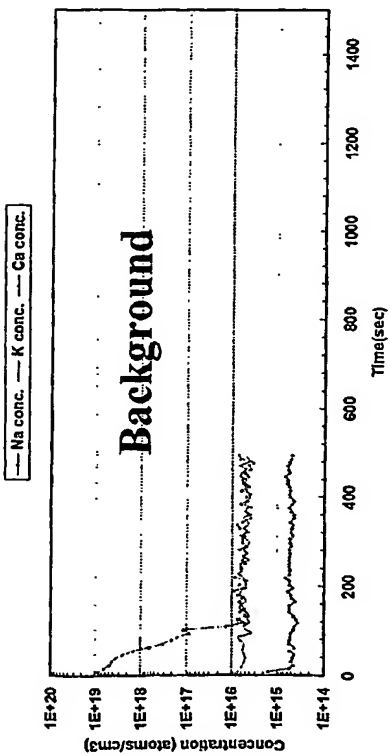
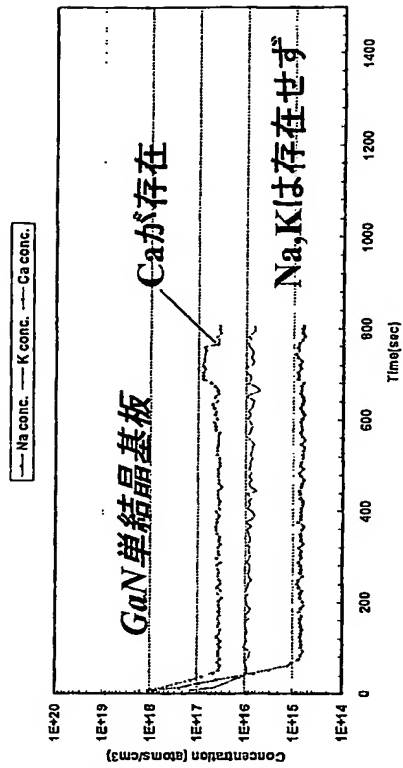
【図 14】



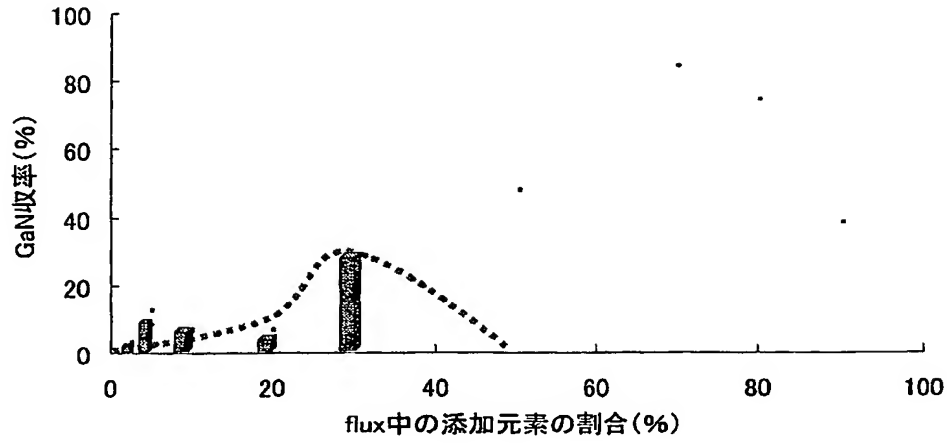
【図 15】



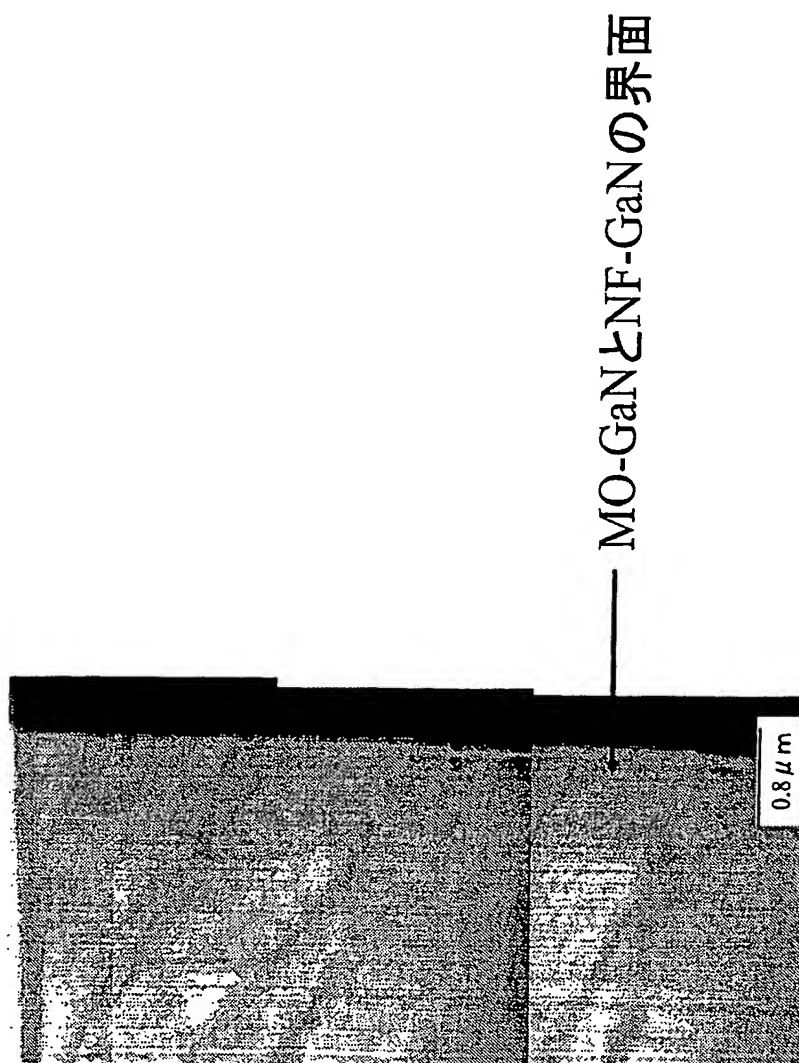
【図 16】



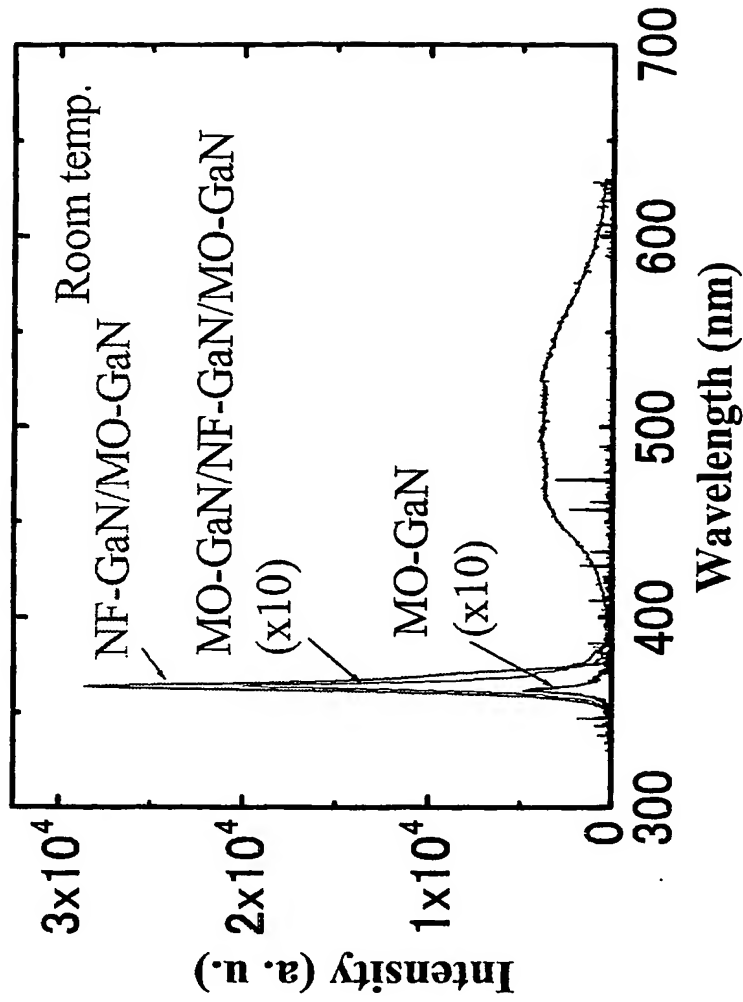
【図 17】



【図 18】



【図 19】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低圧力で黒化しない高品質の窒化ガリウムを製造する。

【解決手段】 窒素ガス雰囲気下、ガリウム、ナトリウムおよびカルシウムを BN 坩堝に入れて、温度 800℃、圧力 30 atm (約 0.3 MPa) で、溶融し、単結晶を 96 時間育成する。ガリウム：ナトリウム：カルシウムの mol 比は、3.7 : 9.75 : 0.25 が好ましい。図 2 の光学顕微鏡写真に示すように、得られる単結晶は無色透明で、高品質である。なお、カルシウムに加え若しくはカルシウムに代えて、そのアルカリ金属 (Na を除く) やアルカリ土類金属 (Ca を除く) を添加しても良い。

【選択図】 図 2



特願 2003-088482

出願人履歴情報

識別番号

[801000061]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2001年 9月13日

新規登録

住所  
氏名

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内  
財団法人大阪産業振興機構